

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-037836**
(43)Date of publication of application : **22.02.1986**

(51)Int.Cl. C08L 33/12
//(C08L 33/12
C08L 23:26)
(C08L 33/12
C08L 63:00)

(21)Application number : **59-161137** (71)Applicant : **SUMITOMO NAUGATUCK CO LTD**
(22)Date of filing : **30.07.1984** (72)Inventor : **SAKANO HAJIME
ITO AKITOSHI
YANO GENICHI
HONDA YASUHIRO**

(54) MATTE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition having excellent matte effect, impact resistance, and processability, made by incorporating a polyolefin modified with an acid and/or an olefin copolymer containing epoxy groups into a methacrylic resin.

CONSTITUTION: 100pts.wt. methacrylic resin (A) (e.g. a polymethyl methacrylate) is kneaded together with 0.1W100pts.wt. (graft) copolymer (B) of 50W99.5wt% olefin with an unsaturated carboxylic acid (derivative) [e.g. ethyl (meth)acrylate] and/or copolymer (C) which contains epoxy groups and consists of either an unsaturated epoxy compound [e.g. glycidyl (meth)acrylate] in an amount of 0.05W95wt% and an olefin or these with an ethylenically unsaturated compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-37836

| | | | |
|------------------------|------|----------|-----------------------|
| ⑫ Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 厅内整理番号 | ⑬ 公開 昭和61年(1986)2月22日 |
| C 08 L 33/12 | | 7142-4 J | |
| //(C 08 L 33/12 | | 7142-4 J | |
| 23:26) | | 6609-4 J | |
| (C 08 L 33/12 | | 7142-4 J | |
| 63:00) | | 6946-4 J | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁) |

⑭ 発明の名称 鮫消し熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特願 昭59-161137
 ⑯ 出願 昭59(1984)7月30日

⑰ 発明者 阪野 元 枚方市伊加賀西町79-34
 ⑰ 発明者 伊藤 明敏 名張市つつじが丘南4番地37
 ⑰ 発明者 矢野 元一 摂津市三島3-5-45
 ⑰ 発明者 本田 康弘 豊中市小曾根5-8-30
 ⑰ 出願人 住友ノーガタツク株式 大阪市北区中之島3丁目2番4号
 会社

明細書

1. 発明の名称

鮫消し熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1) メタクリル系樹脂に酸変性ポリオレフィン重合体および/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体を配合したことを特徴とする鮫消し熱可塑性樹脂組成物。
- 2) 酸変性ポリオレフィン重合体および/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体の配合量がメタクリル系樹脂100重量部当り0.1~100重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の目的

本発明は、優れた鮫消し効果を有する高硬度耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

メタクリル系樹脂はあらゆるプラスチックの中で透明性の点で最も優れており、また耐衝撃性、耐候性にも極めて優れ、着色も容易であるので飛行機、自動車等の内外装材料、看板、ディスプレイ、照明材料等広い分野で使用されている。なお、使用される分野においては樹脂成形品の表面を鮫消しにしている方が望ましいことが多く、特に自動車用内装部品の場合、安全性あるいは装饰性から鮫消しが要望されている。

従来、鮫消しの樹脂成形品を得る方法としては、表面に鮫消し加工された金型を用いる等金型面から成形品表面に鮫消しする方法と、樹脂にフィラーや他の重合体等を添加し、材料面から鮫消しする方法が挙げられる。

しかしながら、金型面から鮫消しする方法では、成形時樹脂を完全に金型に密着させるため金型面の摩耗が激しく、また複雑な形状の成形品の表面には鮫消しきれない等の欠点がある。一方、材料面から鮫消しする方法では、添加剤の分散不良による鮫消しの不均一が生じる。

さらに、フィラー添加では透明性が阻害され、また他の重合体添加では硬度または成形性が低下するため好ましくない。

本発明者等はメタクリル系樹脂本来の優れた物性を損なうことなく艶消し効果を有する樹脂につき銳意研究した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明はメタクリル系樹脂に酸変性ポリオレフィン共重合体および/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体を配合した事を特徴とする艶消し熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【発明の構成】

以下に本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明におけるメタクリル系樹脂とは、メタクリル酸アルキルエステルのホモポリマーならびにメタクリル酸アルキルエステルを主体とする共重合体である。メタクリル酸アルキルエステルとしてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどC₁～4のアルキル基を有す

るメタクリル酸アルキルエステルである。また、メタクリル酸アルキルエステルと共に重合される化合物としては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のC₁～5のアルキル基を有するアクリル酸エステル、ステレン、α-メチルステレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル等が挙げられる。好ましくは、ポリメチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートを50重量%以上有する共重合体である。

酸変性ポリオレフィンとは、オレフィンと不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合体およびポリオレフィンに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフトさせた重合体である。酸変性ポリオレフィンの組成比には特に制限はないが、オレフィン50～99.5重量%であることが好ましい。なお、オレフィンの1部を他のエチレン系不飽和单量体に置換したものをも含む。

オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンテン-1などが挙げ

3

られ、特にエチレン、プロピレンが好ましい。

不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸無水物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等のカルボン酸アルキルエステル等々が挙げられる。

また、エチレン系不飽和化合物としては、オレフィン類、飽和カルボン酸成分にC₂～6を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分にC₁～8を含むアクリル酸およびメタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類、ハロゲン化ビニル類、ビニルエーテル類、N-ビニルラクタム類、カルボン酸アミド類などが挙げられる。

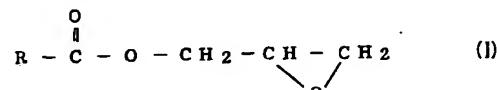
さらに、本発明において用いられるエポキシ基含有オレフィン共重合体とは、不飽和エポキシ化合物とオレフィンまたは、これらとエチレン系不飽和化合物からなる共重合体である。エ

4

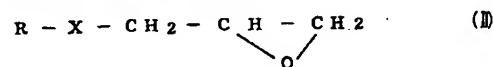
ポキシ基含有オレフィン共重合体の組成比には特に制限はないが、不飽和エポキシ化合物0.05～95重量%であることが好ましい。

不飽和エポキシ化合物としては、分子中にオレフィンおよびエチレン系不飽和化合物と共に重合しうる不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。

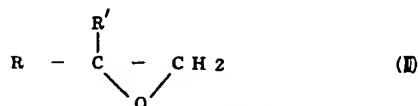
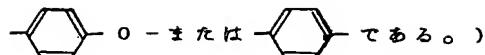
例えば、下記一般式(I)、(II)および(III)で表わされるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルエーテル類、エポキシアルケン類、P-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物である。



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂～18の炭化水素基である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂～18の炭化水素基である。Xは-C(H)-CH₂-O-、



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~18の炭化水素基である。R'は水素またはメチル基である。)

具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン-P-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ベンテン、3,4-エポキシ-3-メチルベンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、P-グリシジルステレンなどが挙げられる。

7

50~4000気圧、40~300°Cで接触させる方法、ポリブロビレンに不飽和エポキシ化合物を混合し、高真空下ガンマ線を照射して重合体を作る方法等が挙げられる。

酸変性ポリオレフィンおよび/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体の配合量には特に制限はないが、メタクリル系樹脂100重量部当り0.1~100重量部であることが特に好ましい。

0.1重量部未満では樹脂表面に十分な艶消し効果が得られず、また、100重量部を超えると透明性及び耐衝撃性が低下する。

本発明におけるメタクリル系樹脂と酸変性ポリオレフィン重合体および/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体を混合する方法としては、パンパリーミキサー、一軸押出機、混練ブロックを有する二軸押出機等を用いた公知の混合方法が挙げられる。

なお、混合に際して公知の安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料などの添加剤を適宜配合して

オレフィンとしては、エチレン、ブロビレン、ブテン-1,4メチルベンテン-1などが挙げられる。

また、エチレン系不飽和化合物としては、オレフィン類、飽和カルボン酸成分にC₂~6を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分にC₁~8を含むアクリル酸およびメタクリル酸エステル類およびマレイン酸エステル類、ハロゲン化ビニル類、ビニルエーテル類、N-ビニルラクタム類、カルボン酸アミド類などが挙げられる。特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル類が好ましい。

これらのエチレン系不飽和化合物は、不飽和エポキシ化合物とオレフィンとの共重合の際、全化合物に対して50重量%以下、特に0.1~4.5重量%共重合される。

エポキシ基含有オレフィン共重合体は種々の方法で作ることができる。例えば、不飽和エポキシ化合物とオレフィン、場合によってはエチレン系不飽和化合物をラジカル発生剤の存在下、

8

もよい。

以下に実施例を挙げて説明するが本発明はこれらによって何ら制限されるものでない。

実施例

メタクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレート、
(メチルメタクリレート、メチルメタクリレート-ステレン)
耐衝撃性共重合体)、酸変性ポリオレフィン(無水マレイン酸変性ポリエチレン)、エポキシ基含有オレフィン共重合体(エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)およびアクリル系ゴムを表-1に示す配合比(重量部)にて混練し、各種組成物を得た。

得られた組成物より各種試験片を作成し、特性を評価した。評価結果を表-1に示す。

以下余白

表-1

| 組成物番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|
| ○メタクリレート系樹脂 | | | | | | | | | | |
| (i)ポリメチルメタクリレート ※1 | 100 | — | — | 100 | — | — | 100 | — | 100 | 100 |
| (ii)耐衝撃性ポリメチルメタクリレート ※2 | — | 100 | — | — | 100 | — | — | 100 | — | — |
| (iii)メチルメタクリレート-オレフィン共重合体※3 | — | — | 100 | — | — | 100 | — | — | — | — |
| ○酸変性オレフィン重合体 | | | | | | | | | | |
| (i)無水マレイン酸変性ポリエチレン ※4 | — | — | — | 5 | 10 | — | 5 | — | — | — |
| ○エポキシ基含有オレフィン共重合体 | | | | | | | | | | |
| (i)エチレングリジルメタクリレート※5 | — | — | — | — | — | 7 | 5 | 15 | — | — |
| ○共重合体 | | | | | | | | | | |
| ○アクリル系ゴム ※6 | — | — | — | — | — | — | — | — | 20 | — |
| ○高分子量ポリメチルメタクリレート ※7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5 |
| ○光沢(60度鏡面反射) % | 98 | 95 | 97 | 25 | 20 | 23 | 18 | 13 | 20~40 | 20~40 |
| ○ノック付アイソット衝撃強度 ($\frac{1}{4}$ inch, 23°C) $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ | 2.1 | 5.3 | 2.0 | 6.8 | 9.0 | 7.0 | 8.0 | 8.0 | 4.5 | 2.1 |
| ○硬度(ASTM D-785) Mスケール | 92 | 89 | 75 | 88 | 85 | 72 | 86 | 83 | 70以下 | 103 |
| ○成形性(230°C, 60kg/cm ²) 試験片表面の艶ムラの有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 有 |

//

※1 住友化学社製 "スミベックスB"

※2 住友化学社製 "スミベックスHT-01"

※3 ダイセル社製 "セビアンMAS10"

※4 ポリエチレン粉末100重量部に無水マレイン酸0.5重量部を添加、混合後200°Cに加熱した2本ロールで約3分間混練し無水マレイン酸変性ポリエチレンシートを得た。
冷却後3mm角のダイスに粉碎した。

※5 通常のオートクレーブ型ポリエチレン製造装置に2000kg/cm²まで圧縮されたエチレンモノマーおよびグリジルメタクリレートを触媒(ジーテーブルバーオキサイド)とともに加え、攪拌しながら150~300°Cに維持して数分間塊状重合させ、セバレーターを通して共重合体を分離し、取り出した。

※6 Rohm & Haas社製 "アクリロイドKF-700"

※7 平均分子量100万の高分子量ポリメチルメタクリレート

【発明の効果】

メタクリル系樹脂に酸変性ポリオレフィン重合体および/またはエポキシ基含有オレフィン共重合体を配合した組成物は優れた艶消し効果を有する。さらに従来の艶消し剤を用いてなる組成物に比べ本発明の組成物は優れた耐衝撃性を有する。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社

以下余白